

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-051007

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl. H01F 1/053  
C21D 6/00  
C22C 19/07  
C22C 33/04  
C22C 38/00  
C22F 1/10  
H01F 1/08

(21)Application number : 07-202929

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 17.07.1995

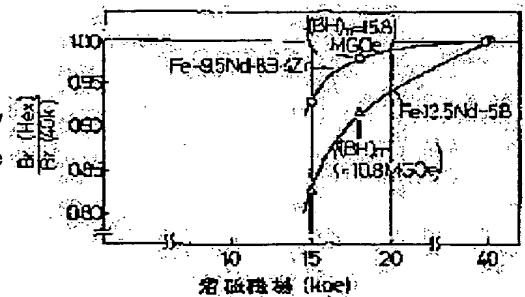
(72)Inventor : YAJIMA KOICHI  
KAWAMOTO OSAMU  
YONEYAMA TETSUTO

## (54) PERMANENT MAGNET AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high performance isotropic magnet exhibiting high coercive force and high energy product and suitable for practical use.

CONSTITUTION: The permanent magnet has a composition shown by a formula  $[R' a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}] \times -(Fe_{1-z})_{100-x-y-w} By Mw$  (where, R' represents at least one kind of rare earth element including Y but excluding Ce and La,  $5.5 \leq x < 12$ ,  $2 \leq y < 15$ ,  $0 \leq z \leq 0.7$ ,  $0 < w \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , and M represents Zr or Zr and at least one kind of Nb, Mo, Hf, Ta and W). The permanent magnet is composed of microcrystal or has a mixed phase of microcrystal and amorphous phase.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of] 14.04.1998

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3003979

[Date of registration] 19.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection] 10-07882

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 14.05.1998

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]  $[R'a(Ce_{1-b}La_{1-b})_{1-a}]x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}$  By Mw (However, except for Ce and La, rare earth elements which include Y at least one sort of R')  $5.5 \leq x < 12$ ,  $2 \leq y < 15$ ,  $0 \leq z \leq 0.7$ ,  $0 < w \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , and M Zr, Or a permanent magnet which has Zr and at least one sort of presentations of Nb, Mo, Hf, Ta, and W, and consists of a mixed phase of a microcrystal or a microcrystal, and an amorphous phase.

[Claim 2] A permanent magnet of claim 1 which is the ribbon gestalt acquired by high-speed quenching.

[Claim 3] A permanent magnet of claim 1 which carried out powder compacting of the powder which consists of a mixed phase of said microcrystal or a microcrystal phase, and an amorphous phase.

[Claim 4] A permanent magnet of claim 3 which carried out after [ grinding ] powder compacting of the ribbon obtained by high-speed quenching.

[Claim 5] Claim 1 which used as a bond magnet powder which consists of a mixed phase of a microcrystal phase or a microcrystal phase, and an amorphous phase thru/or one permanent magnet of 4.

[Claim 6] About 20 kOe(s) Claim 1 in which 95% or more magnetization is possible in a low magnetic field thru/or one permanent magnet of 5.

[Claim 7] Claim 1 which is x [content (at least one sort of rare earth elements with which R includes Y here) of R]  $< 10$  thru/or one permanent magnet of 6.

[Claim 8] A permanent magnet of claim 7 whose x is  $6 \leq x \leq 10$ .

[Claim 9] Claim 1 whose y (content of B) is  $4 \leq y \leq 12$  and whose W (content which is M) is  $2 \leq w \leq 10$  thru/or 8 permanent magnets.

[Claim 10] Coercive force (iHc) is 7kOe(s). Claim 1 which it is above thru/or 9 permanent magnets.

[Claim 11] It is magnets other than a bond magnet, and is maximum energy product (BH) max. A permanent magnet exceeding 8MGOe(s) of claim 7.

[Claim 12]  $[R'a(Ce_{1-b}La_{1-b})_{1-a}]x100(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}$  By Mw (However, except for Ce and La, rare earth elements which include Y at least one sort of R')  $5.5 \leq x < 12$ ,  $2 \leq y \leq 15$ ,  $0 \leq z \leq 0.7$ ,  $0 < w \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , and M Zr, Or a manufacture method of a permanent magnet which anneals an alloy molten metal which serves as Zr from at least one sort of Nb, Mo, Hf, Ta, and W after high-speed quenching in a 300-900-degree C temperature requirement.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention obtains the homogeneous and stable magnet engine performance by considering as the magnet which has the magnet property which was excellent by carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of a Fe-R-B system (R is the same the following which is the rare earth elements containing Y), and a Fe-Co-R-B system about the aperiodic compass used for various electrical machinery and apparatus etc. especially the quenching magnet of the alloy system containing rare earth elements, and its process, and annealing the magnet after rapid solidification under specific conditions further.

[0002] In addition, in this description, at least one sort and R' show at least one sort of the rare earth elements which include Y except for Ce and La among the rare earth elements with which R includes Y.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although the thing of 32MGOe is mass-produced as an energy product with the Sm-Co system magnet by powder-metallurgy processing as a rare earth magnet which has high performance, Sm and Co have the defect that a raw material price is high. Rare earth elements with a small atomic weight, for example, a cerium, a praseodymium, and neodymium are in abundance rather than samarium in rare earth, and a price is cheap. Moreover, Fe is cheap.

[0004] Then, a Nd-Fe-B system magnet is developed in recent years, and what a sintered magnet depends on a high-speed quenching method by JP,60-9852,A again is described by JP,59-46008,A.

[0005] Although the powder metallurgy process of the conventional Sm-Co system is applicable, since it had the process which impalpable-powder-izes the Nd-Fe system alloy ingot which is easy to oxidize to about 2-10 micrometers with the magnet by the sintering process, handling carried out in difficulty and was, and since a thing or a powder metallurgy process had many routing counters (a dissolution → casting → ingot coarse-grinding → pulverizing → press → sintering → magnet), it had the field in which the feature of using a cheap raw material cannot be employed efficiently.

[0006] On the other hand, with the magnet by the high-speed quenching method, a process is simplified (dissolution → high-speed quenching → coarse grinding → cold pressing (press between \*\*) → magnet), and there is an advantage of not needing an impalpable powder-ized process. However, in order to make the magnet by the high-speed quenching method with an industrial material, much more raise in coercive force, the formation of a high energy product, low-cost-izing, amelioration of a magnetization property, etc. were desired.

[0007] Coercive force is sharp to temperature in many properties of a rare earth-iron-boron permanent magnet, and the temperature coefficient of the coercive force (iHc) of a rare earth-iron-boron permanent magnet material had the trouble that it was high 4 or more times in 0.6 - 0.7%/[ degree C and ], to the temperature coefficient of the coercive force (iHc) of a rare earth-cobalt permanent magnet being 0.15%/degree C. Therefore, the rare earth-iron-boron permanent magnet material had large risk of demagnetizing in connection with a temperature rise, and it was obliged to the limited layout on a magnetic circuit. Furthermore, as a permanent magnet for components in the engine room of the automobile used in a tropical area, for example, it was unusable. It is known conventionally that a rare earth-iron-boron permanent magnet material has a practical problem in the place where the temperature coefficient of

coercive force is large, and an appearance of a magnet with the large absolute value of coercive force was desired (1986 a Nikkei new material, 4 -28 (No.9) the 80th page). What the presentation of JP,60-9852,A which proposes making a R-B-Fe alloy possess high coercive force  $iH_c$  and a high energy product with a melt quenching method becomes from Remainder Fe R(Nd, Pr) = 10% or more of rare earth elements and B= 0.5 to 10% is indicated by the claim. The magnet property which was conventionally excellent in the R-B-Fe alloy is explained to be what is depended on a Nd<sub>2</sub> Fe<sub>14</sub> B-phase compound. The presentation near [ therefore, ], i.e., R= 12 - 17%, where many proposals (JP,59-89401,A, 60-144906, 61-579749, 57-141901, 61 No. -73861 official report) for a sintering process and a high-speed quenching method to improve a magnet property correspond to this compound It is based on the experiment of the alloy of B= 5 - 8% of range. Since rare earth elements are expensive, to reduce the content is desired, but if there is a problem that coercive force  $iH_c$  will deteriorate rapidly if the content of rare earth elements becomes less than 12% and it becomes R= 10% in JP,60-9852,A, it is shown that  $iH_c$  is set to 6 or less kOes. That is, although there were data that coercive force  $iH_c$  deteriorates when the content of rare earth elements became less than 12% in the R-B-Fe system alloy, the method of designing a presentation and an organization so that deterioration of coercive force  $iH_c$  may be prevented in this presentation range was not learned conventionally.

[0008] In a sintering process and a high-speed quenching method, although the Nd<sub>2</sub> Fe<sub>14</sub>B compound is used fundamentally, as shown in the 55th volume of application physics, and the No. 2 (1986) page 121, the above-mentioned magnet is a magnet of the type with which not only the difference in a mere process but both magnets completely differed from a viewpoint of an alloy organization and coercive force developmental mechanics. That is, a sintered magnet is SmCo<sub>5</sub> the karyogenesis of a reverse magnetic domain will decide coercive force to be if the diameter of crystal grain is about 10 micrometers and says with the conventional Sm-Co system magnet. It is a new chestnut ESHON mold like a mold magnet, and, on the other hand, a high-speed quenching magnet is a pinning mold magnet like the Sm<sub>2</sub> Co<sub>17</sub> mold magnet as which pinning of a magnetic domain wall determines coercive force by the very detailed organization where the amorphous phase enclosed the 0.01-1-micrometer very fine particle. So, it needed to inquire in consideration of coercive force developmental mechanics differing enough as a view of an approach to both the magnets for the improvement in a property.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining that this invention adds various elements to a Fe(Co)-R-B system with a balanced phase comparatively easily paying attention to a non-balancing phase to a producible high-speed quenching method, it finds out that an aperiodic compass which showed high coercive force and a high energy product even if R content was the presentation field of under 12 atom % and was isotropy, and was suitable for practical use with addition of Zr can be offered. This invention is obtained with a high-speed quenching method, and cannot be realized in a sintering process.

[0010] Furthermore, this invention adds at least one sort of Zr or Zr, and Nb, Mo, Hf, Ta and W, and a magnetization property and corrosion resistance offer a good magnet alloy by carrying out high-speed quenching. Moreover, this invention offers a method for obtaining engine performance of that magnet to stability further.

[0011] This invention Namely,  $\{R'_a(Ce_{1-b}La_{1-b})_{1-a}\}x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByMw$  (However, except for Ce and La, rare earth elements which include Y at least one sort of R')  $5.5 \leq x < 12$ ,  $2 \leq y < 15$ ,  $0 \leq z \leq 0.7$ ,  $0 < w \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , and M Zr, Or it has Zr and at least one sort of presentations of Nb, Mo, Hf, Ta, and W, and is in a permanent magnet which consists of a mixed phase of a microcrystal phase, or a microcrystal and an amorphous phase.

[0012] A magnet of this invention carries out cooling coagulation of the alloy molten metal of a system which consists of Fe-R-B and Fe-Co-R-B of the aforementioned presentation with the so-called melt quenching method at high speed. Although this melt quenching method is a method of injecting a molten metal from a nozzle, carrying out rapid solidification at high speed, and obtaining a ribbon-like material and a disc method, the single rolling method (the piece rolling method), the congruence rolling method, etc. are shown in a front face of metal body of revolution cooled by water cooling etc., in this invention, the piece

rolling method, i.e., a method of injecting a molten metal on one peripheral surface of a roll kneader, is the most suitable. When obtaining a magnet of this invention by the piece rolling method, peripheral velocity of a water-cooled roll kneader is 2 m/sec – 100 m/sec. Considering as within the limits is desirable. For the reason, roll peripheral velocity is 2 m/sec. 100 m/sec when it is the following It is because coercive force  $iH_c$  becomes low also in any in a case of exceeding. In order to obtain high coercive force and a high energy product, it is roll peripheral velocity 5 – 30 m/sec Carrying out is desirable. Thus, the roll peripheral velocity 2 – 100 m/sec By carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of said presentation by the piece rolling method, a magnet whose coercive force  $iH_c$  is 3 – 20kOe and whose magnetization  $m_h$  is a 80 – 150 emu/gr degree is obtained. Thus, if direct rapid solidification is carried out from a molten metal, an organization of an amorphous substance or a very detailed crystalline substance will be obtained, and a magnet in which a magnet property was excellent as mentioned above as a result will be obtained.

[0013] Although an organization after quenching changes with quenching conditions, and it consists of amorphous, a microcrystal, or its mixed organization, the microcrystal or an organization which becomes amorphous from a microcrystal, and size can be controlled further, and a higher high property is acquired by annealing. As a microcrystal phase, when at least 50 less than 0.01–3–micrometer% or more is the magnitude of less than 0.01–1 micrometer within the limits preferably, a high property is acquired. A high property is acquired when consisting of an organization which does not contain an amorphous phase.

[0014] A magnet by which rapid solidification was carried out is annealed in an inert atmosphere or a vacuum with a melt quenching method in a 300–900–degree C temperature requirement for 0.001 to 50 hours. By performing such annealing heat treatment, a property which many properties become less sensitive and was stabilized is easily acquired by quenching conditions with a quenching magnet of the target component by this invention. When there is no annealing temperature and, as for an effect of annealing, it exceeds 900 degrees C at less than 300 degrees C here, coercive force  $iH_c$  declines rapidly. Moreover, even if an effect of annealing does not have annealing time amount in less than 0.001 hours and it exceeds 50 hours, more than it, a property's does not improve but only becomes disadvantageous economically. Therefore, annealing conditions were specified as mentioned above. Moreover, a magnet property can be raised by performing processing among a magnetic field into the above-mentioned annealing. A magnet of the shape of an acquired ribbon can be preferably ground in particle size of 30–500 micrometers, and can be made with a bulk object magnet of high density by pressing between cold pressing or \*\*.

[0015] If a permanent magnet furthermore applied to this invention is required, after it will annealing–process and it will grind further a ribbon or powder obtained, the powder joining–together method, i.e., a melt quenching method, other than a melt quenching method, it can join together by resin etc. and it can be used as a BONDIDDO magnet.

[0016] A magnet of the shape of a ribbon acquired by the conventional high-speed quenching method or a magnet which made it with a bulk object after grinding, and a PONDIDDO magnet are known as shown in JP,59–211549,A. However, a magnet in which a magnetization magnetic field which also attains to more than 40kOe110kOe is required for it in order to make the conventional magnet magnetize to saturation magnetization as shown in J.A.P60 (10) vol15 (1986) 3685 page, and saturation magnetization is possible at 15–20kOe which is the usual electromagnet was desired. As a magnet alloy which made Zr in this invention etc. contain is shown in drawing 1 , it has an advantage that it can sufficiently magnetize by 15–20kOe, therefore a property after magnetization by 15–20kOe is improved sharply.

[0017] In addition, for an example of a magnet of this invention, and a horizontal axis, a magnetization magnetic field (kOe) and an axis of ordinate are [ inside of drawing, and Fe–13.5Nd–5B / an example of the conventional magnet, and Fe–9.5Nd–8B–4Zr ] Br (Hex). – It is the ratio of residual magnetization to a magnetization magnetic field of Br(40k)–40kOe to residual magnetization – in a certain magnetization magnetic field.

[0018] Next, if a reason for component definition in this invention is explained, there is an inclination for coercive force  $iH_c$  to decline [ a value of the amount x of rare earth elements ] less than by 5.5, and a

value of magnetization will become small if a value of  $x$  becomes 12 or more. Moreover, if the sum total of compound addition of Ce and La is added exceeding 20%, a maximum energy product will fall. Moreover, it is better to press it down to 20% or less of  $x$ , since Sm metal also reduces an anisotropy-ized constant. A value of the amount  $y$  of B has small coercive force  $iH_c$  at less than two, and Br falls or more by 15. Although magnetic engine performance improves in replacing Fe by Co and curie temperature is also improved, if the amount  $z$  of substitute exceeds 0.7, lowering of coercive force will be imitated, and it is \*\*. [0019] If the amount  $w$  of Zr or Zr, and at least one sort of M elements of Nb, Mo, Hf, Ta, and W exceeds 10, a rapid reduction of magnetization will be imitated, and it is \*\*. Moreover, in order to raise corrosion resistance, one or more is [ 0.5 or more ] more preferably good [ for an increment in  $iH_c$ , 0.1 or more  $w$  is desirable, and ]. When two or more sort compound addition of the M element is carried out, the improvement effect in coercive force  $iH_c$  is larger than a case of independent addition. In addition, an addition maximum in compound addition is 10%.

[0020] Even if it replaces 50% or less of B by Si, C, Ga, aluminum, P, N, Ce, S, etc., it has the same effect as a B independent.

[0021] Less than two to 15 range and  $z$  do not need to include the range of 0–0.7, and  $w$  does not need to include 0, but  $y$  needs to be taken as the range of –10.

[0022] a desirable field for obtaining a high energy product with isotropy --  $x$  -- less than 12 -- more -- desirable -- less than 10 and  $y$  -- two to less than 15 -- more -- desirable -- 4–12 -- further -- desirable -- the range of 4–10, and  $z$  -- zero to 0.7 -- more -- desirable -- zero to 0.6, and  $w$  -- 0 -- not containing –10 -- it is the range of 2–10 more preferably.

[0023] moreover, a desirable field for a magnetization property to obtain a high energy product well with isotropy --  $x$  -- six to less than 12 -- more -- desirable -- six to less than 10, and  $y$  -- two to less than 15 -- more -- desirable -- 4–12 -- further -- desirable -- the range of 4–10, and  $z$  -- zero to 0.7 -- more -- desirable -- zero to 0.6, and  $w$  -- 0 -- not containing –10 -- it is the range of 2–10 more preferably.

[0024]

[Function] Addition of M contributes to high coercive force-ization especially above about 10 atom %Nd, and is maximum energy product (BH) max under in especially about 10 atom %Nd in which low-cost-izing is possible again. It contributes to improvement. Moreover, the contribution of M to the improvement in coercive force is also large.

[0025] Especially as a cause of the above raise in coercive force, the detailed organization where the R content  $x$  made the main phase not the coercive force device that uses a stable tetragonal R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B compound which is looked at by the conventional R-Fe-B magnet when it is under 10 atom % under 12 atom % but the metastable R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase to which M element dissolved to supersaturation with the high-speed quenching method becomes a cause. Usually, although about 2 atom % may dissolve at an elevated temperature to stability, if M does not use a high-speed quenching method in order to dissolve more than 2 atom %, it is impossible, and exists metastable. This is guessed also from the result of drawing 2 and the X diffraction shown in 3.

[0026] Drawing 2 is X diffraction drawing of the magnet which performed aging treatment in a second in 10m /for after [ high-speed quenching ] 700-degree-C 10 minutes, and consists of \*\*\*\*\* R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase. For drawing 3, although it is an X diffraction after [ after creating a casting ingot ] 1150-degree-C 4-hour homogenization, drawing 2 differs from a diffraction pattern clearly, and the main phase is RFe<sub>7</sub>. It consists of phases.

[0027] So, although an alloying element M stabilizes R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase also by low R presentation, this operation is acquired only in a high-speed quenching method, and it does not have such an effect at a sintered magnet.

[0028] if it expresses by  $R_x M_w B_{y1}(\text{Fe, Co})_{-x-y-w}$  --  $2 \leq w \leq 10$  and  $5.5 \leq x \leq 12$  -- desirable --  $6 \leq x \leq 10$  and  $4 \leq y \leq 12$  -- desirable --  $4 \leq y \leq 10$  -- the time -- the above-mentioned operation effect -- size -- it is . Moreover, an alloying element M generates the subphase committed as border facies for a pinning site, and can also consider the work to strengthen suddenly. Furthermore, a part of  $\alpha$ -Fe and other phases

can exist as subphases. Moreover, a part of alpha-Fe phases and other phases can exist as subphases. [0029] Although coercive force developmental mechanics is based on the conventional R2 Fe14B type phase when R content is more than 10 atom %, it is thought that coercive force improves according to the effect that M raises a crystal-anisotropy constant. Moreover, the magnet by this invention is a magnet which the magnetization magnetic field was low, and ended, and was excellent in mass production stability as stated previously.

[0030]

[Example]

Example 1Rx100(Fe1-z Coz)-x-y-w By Mw The alloy which has a presentation was produced by arc dissolution. Thin fasciation of the obtained alloy was carried out using the molten metal quenching method. Injection cooling of the molten metal alloy was carried out with argon gas pressure through the quartz nozzle in the roll surface rotated in a second in 10-80m /, and amorphous or the thin band which consists of the quality of a microcrystal was obtained.

[0031] Aging treatment was performed to this thin band among the argon gas ambient atmosphere in the 550-900-degree C temperature requirement. The acquired highest magnetic properties are shown in a table 1.

[0032] From a table 1, they are iHc and (BH) max by Zr or Zr, and at least one sort of addition of Nb, Mo, Hf, Ta, and W. It turns out that a high magnet is obtained.

[0033] Moreover, as for the time of R>=12, Br becomes low when at least one sort of Zr or Zr, and Nb, Mo, Hf, Ta and W is added.

[0034]

[A table 1]

表 1

No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) max (MG0e)
本発明 1	10.5Nd-5B-4Zr-bal Fe	8.4	15.8	14.4
本発明 2	10.5Nd-5B-2Zr-bal Fe	8.2	13.0	13.0
本発明 3	10.5Nd-5B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	14.9	14.3
本発明 4	10.5Nd-5B-2Zr-10Co-bal Fe	8.2	12.7	13.0
本発明 5	8Nd-2.5Pr-5B-4Zr-bal Fe	8.3	16.3	14.2
本発明 6	8Nd-2.5Pr-5.5B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	15.1	14.4
本発明 7	10.5Nd-5B-6Zr-bal Fe	8.2	17.0	13.5
本発明 8	10.5Nd-7B-3.5Zr-bal Fe	8.4	14.4	14.2
本発明 9	10.5Nd-5.5B-3Nb-1Zr-bal Fe	8.5	19.2	14.5
本発明 10	10Nd-1Pr-6B-3Zr-1Hf-bal Fe	8.4	15.3	14.2
比較例 11	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
比較例 12	13Nd-6B-bal Fe	8.0	12.0	12.1
比較例 13	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe	8.2	3.7	7.0
比較例 14	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8.1	11.5	11.8

[0035] Although 0.1-1mm rust was generated in the sample of No.11-14 when No.1-10 of the sample of this invention and the magnet of example No. of comparison 11-14 were left in the ambient atmosphere of 40 degrees C and 90% of temperature for 100 hours, there were no \*\*\*\*\* private seal \*\* in the sample of this invention. This shows that Zr or Zr, and at least one sort of addition of Nb, Mo, Hf, Ta, and W are also improving corrosion resistance.

[0036] The alloy which has a presentation as shown in example 2 table 2 blends a raw material so that it may be obtained, and it dissolves these raw materials by high-frequency heating, and it is peripheral-speed 40 m/sec in an argon ambient atmosphere. A molten metal is spouted from a quartz nozzle on a revolving copper roll, and it is about 20 micrometers in thickness. The ribbon with a width of face of 5mm was obtained. Subsequently, it is 50-200 micrometers about a ribbon. It ground to the particle of the particle size of a degree. The magnet property of a ribbon is shown in a table 3.

[0037]

[A table 2]

表 2

No.	組 成 (原子百分率)
本発明 1	10.5Nd-5B-4Zr-bal Fe
本発明 2	10.5Nd-5B-3Zr-10Co-bal Fe
本発明 3	8Nd-2.5Pr-5B-4Zr-bal Fe
本発明 4	10.5Nd-7B-3.5Zr-bal Fe
本発明 5	10.5Nd-5.5B-2Nb-2Zr-bal Fe
比較例 6	10.5Nd-6B-bal Fe
比較例 7	13Nd-6B-bal Fe
比較例 8	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe

[0038]

[A table 3]

表 3

リボン特性				
No.	i Hc (KOe)	Br (KG)	(BH) max (MGoe)	
本発明 1	15.8	8.4	14.4	
本発明 2	13.6	8.2	13.7	
本発明 3	16.3	8.3	14.2	
本発明 4	14.2	8.3	14.0	
本発明 5	19.4	8.5	14.6	
比較例 6	4.3	8.4	7.5	
比較例 7	12.0	8.0	12.1	
比較例 8	3.7	8.2	7.0	

[0039] Example 3Nd<sub>x</sub>100(Fe<sub>1-z</sub>Co<sub>z</sub>)-x-y-w By Mw The result of having performed the processing same about the alloy which has a presentation (specifically shown in a table 4) as an example 1 is shown in a table 4.

[0040]

[A table 4]

表 4

No.	組 成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) max (MGOe)
本發明 1	9Nd-5B-3.5Zr-bal Fe	8.8	16.2	16.4
本發明 2	9Nd-5B-3.5Zr-12Co-bal Fe	9.0	16.3	16.6
本發明 3	9Nd-8.5B-4Zr-bal Fe	8.7	14.0	17.0
本發明 4	9.5Nd-7.5B-4Zr-7Co-bal Fe	8.7	12.5	16.8
本發明 5	8Nd-5B-3Zr-15Co-bal Fe	9.2	11.1	17.2
本發明 6	8Nd-5B-3Zr-bal Fe	9.2	16.0	17.0
本發明 7	7.5Nd-9B-4.5Zr-bal Fe	8.5	11.0	15.4
本發明 8	7.5Nd-5.5B-3.5Zr-bal Fe	9.7	15.0	18.7
本發明 9	7.5Nd-5B-2Nb-2Zr-bal Fe	9.7	16.6	19.2
本發明 10	7.5Nd-5.5B-3.5Zr-14Co-bal Fe	10.0	15.1	19.5
本發明 11	7.5Nd-5B-2Nb-2Zr-13Co-bal Fe	9.9	16.4	18.0
本發明 12	7.5Nd-9B-4.5Zr-10Co-bal Fe	8.6	11.0	15.7
本發明 13	6.5Nd-9.5B-6.5Zr-bal Fe	8.3	10.0	15.0
比較例 14	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例 15	8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例 16	9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5

[0041] The alloy which shows a presentation in example 4 table 5 was obtained like the example 1. The magnet property of a ribbon is shown in a table 6.

[0042]

[A table 5]

表 5

No.	組 成 (原子百分率)
本發明 1	7.5Nd-1Pr-0.5La-6B-3.5Zr-12Co-bal Fe
本發明 2	9.5Nd-8B-4Zr-bal Fe
本發明 3	7.5Nd-8.5B-4Zr-bal Fe
本發明 4	5.5Nd-10B-6.5Zr-bal Fe
比較例 5	5.5Nd-10B-bal Fe
比較例 6	8Nd-5B-bal Fe
比較例 7	8Nd-5B-12Co-bal Fe
比較例 8	8Nd-8B-bal Fe

[0043]

[A table 6]

表 6

リボン特性			
No.	i Hc (K O e)	Br (KG)	(BH) max (MG O e)
本発明 1	16.0	9.2	16.7
本発明 2	12.3	8.7	16.8
本発明 3	10.1	8.6	16.7
本発明 4	8.4	9.0	15.5
比較例 5	3.2	11.6	6.3
比較例 6	4.7	9.0	8.0
比較例 7	4.7	9.0	7.9
比較例 8	4.5	8.9	7.5

[0044] The alloy of the presentation shown in a table 7 by the same method as example 5 example 1 was created.

[0045]

[A table 7]

表 7

No.	組 成	Br (KG)	iHc (K O e)	(BH) max (MG O e)	$\frac{Br_{18K}}{Br_{40K}}$ (%)
本発明 1	10.5Nd-7B-4Zr-bal Fe	8.4	13.8	14.4	0.97
本発明 2	10.5Nd-8B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	12.8	14.3	0.98
本発明 3	7.5Nd-8.5B-5Zr-bal Fe	9.0	10.2	15.2	0.99
本発明 4	6.5Nd-9.5B-6.5Zr-bal Fe	8.4	9.0	14.9	0.99
比較例 5	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92

[0046] What carried out magnetization measurement of this sample by 18kOe(s) first using the oscillating-type magnetometer, and then was measured after pulse magnetization by 40kOe(s) was compared. It is Br18K/Br40K about the value. (%) shows to a table 7.

[0047] In addition, the value in a table is a value of the sample which carried out pulse magnetization by 40kOe(s).

[0048] This system alloy is understood that magnetization is easy from a table 7.

[0049] The alloy which has the presentation which becomes example 69.5Nd-8B-4 Zr-balFe was produced by arc dissolution. Thin fasciation of the obtained alloy was carried out using the molten metal quenching method. As shown in a table 8, injection cooling of the molten metal alloy was carried out with argon gas pressure through the quartz nozzle in the roll surface rotated in a second in 7.5-30m /, and amorphous or the thin band which consists of the quality of a microcrystal was obtained.

[0050] Aging treatment was carried out to this thin band for 10 minutes at 750 degrees C among the argon gas ambient atmosphere. The acquired magnetic properties are shown in a table 8.

[0051]

[A table 8]

表 8

No.	基板速度 (m/秒)	B r (K G)	i H c (K O e)	(B H) max (M G O e)
1	7.5	8.7	11.3	16.2
2	10	8.8	11.4	16.5
3	15	8.7	11.8	16.3
4	20	8.7	11.7	16.1
5	30	8.5	11.6	15.6

[0052] Moreover, for the comparison, the alloy of the presentation which becomes 9.5Nd-8B-4 Zr-balFe was created by arc dissolution, and was heat-treated for 10 minutes at 700 degrees C as it was. The obtained highest (BH) m was 7MGOe(s). The place which furthermore measured the temperature coefficient of iHc and Br over 20 degrees C - 110 degrees C about the sample of No.1-5, dBr/dT=0.08-0.11%/degree C, diHc/dT=0.34-0.40%/degree C, and a good value were shown.

[0053] The thin band which has the property shown in the table 9 of the example 7 following was ground to about 100 micrometers, it mixed with thermosetting resin, press forming was carried out, and the bond magnet with a density of about 6g [/cc ] was obtained.

[0054] The result of having given and measured pulse magnetization of 40kOe(s) is shown in a table 9.

[0055]

[A table 9]

表 9

No.	組 成 (原子百分率)	B r (K G)	i H c (K O e)	(B H) max (M G O e)
本発明 1	9.5Nd-8B-4Zr-bal Fe	7.1	12.0	10.5
本発明 2	7.5Nd-9B-4Zr-bal Fe	6.7	9.2	9.3
比較例 3	9.5Nd-8B-bal Fe	5.7	5.0	5.7
比較例 4	7.5Nd-8.5B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例 5	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.5

[0056] Moreover, the example of this invention reached No.1 and, as for the magnet of 2, the magnetization by 18kOe(s) indicated the good value as the ribbon of an example 4 with the same temperature characteristic to be 97% or more good compared with the pulse magnetization by 40kOe(s).

[0057] Moreover, the magnetization by 18kOe(s) of the sample of No.5 of the example of a comparison was 92%. They were placed  $dBr/dT=0.14\%/degree\ C$  which furthermore investigated  $Br$  of the example of a comparison, and the temperature characteristic (20–110 degrees C) of  $iHc$ , and  $diHc/dT=0.41\%/degree\ C$ .

[0058]

[Effect of the Invention] Although R, Fe, and B content are based also on an addition by this invention as compared with M element additive-free magnet of the almost same system by adding at least one sort of Zr or Zr, and Nb, Mo, Hf, Ta and W so that clearly from the above explanation, especially an example, the coercive force  $iHc$  of 1.5 times or more is attained. therefore, the defect that the temperature characteristic of the coercive force  $iHc$  of a R–B–Fe alloy magnet is not excellent should carry out for being -- this defect was compensated, and more than high improvement in coercive force  $iHc$  was attained, and the practical permanent magnet was offered.

[0059] Moreover, there is the feature of being the magnet which was extremely excellent in the magnetization property.

[0060] Furthermore, the magnet property that no content of rare earth elements R is inferiority also in less than 10% as a point which should be mentioned especially with the case of 10% or more of contents of rare earth elements R is acquired. Therefore, it is low cost, and means that coercive force and a magnet with a high energy product were offered by this invention, and the meaning of this invention in the field concerned is large.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graphical representation showing a magnetization property.

[Drawing 2] It is X diffraction drawing of 8Nd(s)-4.5Zr-7.5 B-balFe heated at 700 degrees C after high-speed quenching for 10 minutes.

[Drawing 3] It is X diffraction drawing of the casting ingot of the same presentation heated at 1150 degrees C for 4 hours.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-51007

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/053

C 2 1 D 6/00

C 2 2 C 19/07

B 9269-4K

D

H 0 1 F 1/ 04

H

1/ 08

A

審査請求 有 発明の数 2 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平7-202929

(62) 分割の表示

特願昭62-52215の分割

(22) 出願日

昭和62年(1987)3月9日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢島 弘一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 河本 修

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

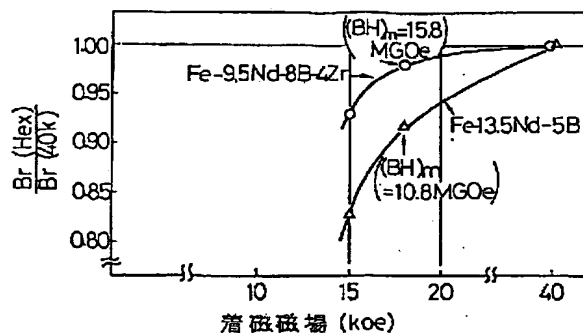
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 等方性であっても高保磁力、高エネルギー積を示し、実用に適した高性能磁石を提供する。

【構成】 本発明の永久磁石は、 $\{R' a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x (Fe_{1-z} Co_z)_{100-x-y-w} B_y M_w$  (但し、 $R'$  はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 12$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはZr、またはZrとNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種) からなり、微結晶あるいは微結晶とアモルファス相との混相からなる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\{R' a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x (Fe_{1-z} Co_z)_{100-x-y-w} By M_w$  (但し、 $R'$  は  $Ce$ 、 $La$  を除き、 $Y$  を包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 12$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $M$  は  $Zr$ 、または  $Zr$  と  $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Hf$ 、 $Ta$  および  $W$  の少なくとも1種) の組成をもち、微結晶あるいは微結晶とアモルファス相との混相からなる永久磁石。

【請求項2】 高速急冷により得られるリボン形態である請求項1の永久磁石。

【請求項3】 前記微結晶あるいは微結晶相とアモルファス相の混相よりなる粉末を圧粉した請求項1の永久磁石。

【請求項4】 高速急冷により得られたリボンを粉砕後圧粉した請求項3の永久磁石。

【請求項5】 微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなる粉末をボンド磁石とした請求項1ないし4のいずれかの永久磁石。

【請求項6】 ほぼ20kOeの低磁場で95%以上着磁可能な請求項1ないし5のいずれかの永久磁石。

【請求項7】  $x \{R \text{ の含有量 (ここで、} R \text{ は } Y \text{ を包含する希土類元素の少なくとも1種)}\} < 10$  である請求項1ないし6のいずれかの永久磁石。

【請求項8】  $x$  が  $6 \leq x \leq 10$  である請求項7の永久磁石。

【請求項9】  $y$  ( $B$  の含有量) が  $4 \leq y \leq 12$  であり、また  $W$  ( $M$  の含有量) が  $2 \leq w \leq 10$  である請求項1ないし8の永久磁石。

【請求項10】 保磁力 ( $iH_c$ ) が7kOe 以上である請求項1ないし9の永久磁石。

【請求項11】 ボンド磁石以外の磁石であって、最大エネルギー積 ( $BH$ )<sub>max</sub> が8MGOeを超える請求項7の永久磁石。

【請求項12】  $\{R' a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x (Fe_{1-z} Co_z)_{100-x-y-w} By M_w$  (但し、 $R'$  は  $Ce$ 、 $La$  を除き、 $Y$  を包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 12$ 、 $2 \leq y \leq 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $M$  は  $Zr$ 、または  $Zr$  と  $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Hf$ 、 $Ta$  および  $W$  の少なくとも1種) からなる合金溶湯を高速急冷後に300～900℃の温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は各種電気機器等に使用される高性能磁石、特に希土類元素を含む合金系の急冷磁石およびその製法に関し、 $Fe-R-B$ 系 ( $R$  は  $Y$  を含む希土類元素である、以下同じ) および  $Fe-Co-R-B$ 系の合金溶湯を急冷凝固させることによって優れ

た磁石特性を有する磁石としさらに急冷凝固後の磁石を特定条件下で焼鈍することによって、均質で安定な磁石性能を得るものである。

【0002】 なお、本明細書において、 $R$  は  $Y$  を包含する希土類元素のうち少なくとも1種、 $R'$  は  $Ce$ 、 $La$  を除き、 $Y$  を包含する希土類元素の少なくとも1種を示す。

## 【0003】

【従来の技術】 高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法による  $Sm-Co$  系磁石でエネルギー積として、32MGOeのものが量産されているが、 $Sm$ 、 $Co$  は原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中で原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジウム、ネオジウムはサマリウムよりも豊富にあり、価格が安い。又  $Fe$  は安価である。

【0004】 そこで、近年  $Nd-Fe-B$  系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法によるものが述べられている。

【0005】 焼結法による磁石では、従来の  $Sm-Co$  系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、酸化しやすい  $Nd-Fe$  系合金インゴットを2～10μm程度に微粉末化する工程を有するため、取り扱いが難しいこと、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い (溶解→鑄造→インゴット粗粉碎→微粉碎→プレス→焼結→磁石) ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面があった。

【0006】 一方、高速急冷法による磁石では工程が簡素化され (溶解→高速急冷→粗粉碎→冷間プレス (温間プレス) →磁石)、かつ微粉末化工程を必要としないという利点がある。しかしながら、高速急冷法による磁石を工業材料となすためには一層の高保磁力化、高エネルギー積化、低コスト化および着磁特性の改良等が望まれていた。

【0007】 希土類-鉄-ホウ素永久磁石の諸特性の中で保磁力は温度に鋭敏であり、希土類コバルト永久磁石の保磁力 ( $iH_c$ ) の温度係数が0.15%/℃であるのに対して、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の保磁力 ( $iH_c$ ) の温度係数は0.6～0.7%/℃と4倍以上高いという問題点があった。したがって、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は温度上昇に伴って減磁する危険が大きく、磁気回路上的に限定された設計を余儀なくされていた。さらには、例えば、熱帯で使用する自動車のエンジンルーム内の部品用永久磁石としては使用不可能であった。希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は保磁力の温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が大きい磁石の出現が望まれていた (日経ニューマテリアル、1986、4-28 (No. 9) 第80頁)。  $R-B-Fe$  合金に液体急冷法により高い保磁力  $iH_e$  とエネルギー積を具備さ

(3)

3

せることを提案する特開昭60-9852号公報の組成は、希土類元素R (Nd, Pr) = 10%以上、B = 0.5~10%、残部Feからなるものが特許請求の範囲に記載されている。従来R-B-Fe合金の優れた磁石特性はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相化合物によるものと説明されており、そのため焼結法、高速急冷法共に磁石特性を改良するための多くの提案(特開昭59-89401, 60-144906, 61-579749, 57-141901, 61-73861号公報)はこの化合物に該当する組成の近傍、すなわち、R = 12~17%、B = 5~8%の範囲の合金の実験に基づいている。希土類元素は高価であるため、その含有量を低下させることが望まれるが、希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力iHcが急激に劣化するという問題があり、特開昭60-9852号ではR = 10%となるとiHcは6kOe以下になる事が示されている。すなわち、R-B-Fe系合金において希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力iHcが劣化するとの事実があったのであるが、かかる組成範囲において保磁力iHcの劣化を防止するように組成ならびに組織を設計する方法は従来知られていなかった。

【0008】焼結法と高速急冷法においては、基本的にNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物を用いているが、応用物理第55巻、第2号(1986)頁121に示される如く、上記磁石は単なる製法の違いだけではなく両磁石は合金組織と保磁力発生機構の観点から全く異なったタイプの磁石である。すなわち焼結磁石は結晶粒径が約10μmであり、従来のSm-Co系磁石で言えば、逆磁区の核発生が保磁力を決めるSmCo<sub>5</sub>型磁石のようなニュークリエーション型であり、一方高速急冷磁石は0.01~1μmの微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定するSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>型磁石のようなピンニング型磁石である。それゆえ、特性向上のための両磁石へのアプローチの考え方としては保磁力発生機構が十分異なる事を考慮して検討する必要があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は平衡相とともに、非平衡相を比較的容易に作製可能である高速急冷法に着目し、Fe(Co)-R-B系に対して種々の元素を添加することを検討した結果、Zrの添加により、R含有量が12原子%未満の組成領域で、等方性であっても高保磁力、高エネルギー積を示し、実用に適した高性能磁石を提供しうる事を見出したものである。この発明は高速急冷法で得られるものであり、焼結法においては実現出来ないものである。

【0010】さらに本発明はZr、またはZrとNb、Mo、Hf、TaおよびWの少なくとも1種を添加し、高速急冷することにより着磁特性および耐食性が良好な磁石合金を提供するものである。またこの発明はその磁

4

石の性能をさらに安定に得るための方法を提供するものである。

【0011】すなわち、本発明は、 $\{R'_a(Ce_bLa_{1-b})_{1-a}\}_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByM_w$  (但し、R'はCe、Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 12$ ,  $2 \leq y < 15$ ,  $0 \leq z \leq 0.7$ ,  $0 < w \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , MはZr、またはZrとNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との混相からなる永久磁石にある。

【0012】本発明の磁石は、前記の組成のFe-R-BおよびFe-Co-R-Bからなる系の合金溶湯をいわゆる液体急冷法によって高速で冷却凝固させたものである。この液体急冷法は、水冷等により冷却された金属製の回転体の表面に、ノズルから溶湯を射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料を得る方法であり、ディスク法、単ロール法(片ロール法)、双ロール法等があるが、この発明の場合には片ロール法、すなわち1個の回転ロールの周面上に溶湯を射出する方法が最も適当である。片ロール法でこの発明の磁石を得る場合、水冷回転ロールの周速度は、2m/sec ~ 100m/secの範囲内とすることが望ましい。その理由は、ロール周速度が2m/sec未満の場合および100m/secを超える場合のいずれにおいても保磁力iHcが低くなるからである。高保磁力、高エネルギー積を得るためにはロール周速度を5~30m/secとする事が望ましい。このようにロール周速度2~100m/secにて片ロール法で前記組成の合金溶湯を急冷凝固させることによって、保磁力iHcが、3~20kOe、磁化σが80~150emu/gr程度の磁石が得られる。このように溶湯から直接急冷凝固せれば、非晶質もしくは極めて微細な結晶質の組織が得られ、その結果上述のように磁石特性が優れた磁石が得られるのである。

【0013】急冷後の組織は急冷条件により異なるが、アモルファスあるいは微結晶又はその混合組織からなるが、焼鈍により、その微結晶又はアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロール出来、より高い高特性が得られる。微結晶相としては、少なくとも50%以上が、0.01~3μm未満好ましくは0.01~1μm未満の範囲内の大きさである時、高特性が得られる。アモルファス相を含まない組織からなる時高特性が得られる。

【0014】液体急冷法によって急冷凝固された磁石を、不活性雰囲気もしくは真空中において300~900℃の温度範囲にて0.001~50時間焼鈍する。このような焼鈍熱処理を施すことによって、この発明で対象とする成分の急冷磁石では、急冷条件によって諸特性が敏感でなくなり、安定した特性が容易に得られる。ここで焼鈍温度は、300℃未満では焼鈍の効果はなく、

50

(4)

5

900℃を越える場合には、保磁力  $iH_c$  が急激に低下する。また焼鈍時間が0.001時間未満では焼鈍の効果がなく、50時間を越えてもそれ以上特性は向上せず、経済的に不利となるだけである。したがって焼鈍条件は前述のように規定した。また、上記焼鈍中に、磁場中処理を行なうことにより磁石特性を向上させることができる。得られたリボン状の磁石を、好ましくは30～500 $\mu$ mの粒径に粉碎して、冷間プレス又は温間プレスする事により高密度のバルク体磁石となす事が出来る。

【0015】さらに本発明に係る永久磁石は、液体急冷法の他に粉末結合法、すなわち液体急冷法により得たりボンまたは粉末を必要ならばさらに焼鈍処理および粉碎した後に、樹脂等で結合してボンディッド磁石とする事が出来る。

【0016】従来の高速急冷法により得られたリボン状の磁石あるいは、それを粉碎後バルク体となした磁石およびボンディッド磁石は特開昭59-211549号公報に示される如く知られている。しかし従来の磁石は J. A. P 60 (10), vol 15 (1986) 3685頁に示される如く飽和磁化まで着磁させるためには40kOe以上110kOeにもおよぶ着磁磁場が必要であり、通常の電磁石である15～20kOeで飽和着磁可能な磁石が望まれていた。本発明におけるZr等を含有させた磁石合金は図1に示す如く15～20kOeで十分着磁可能であるという利点を有し、そのため15～20kOeでの着磁後の特性は大巾に改良される。

【0017】なお、図中、Fe-13.5Nd-5Bは従来の磁石の例、Fe-9.5Nd-8B-4Zrは本発明の磁石の例、横軸は着磁磁場(kOe)、縦軸はB<sub>r</sub>(Hex) - ある着磁磁場における残留磁化 - に対するB<sub>r</sub>(40k) - 40kOeの着磁磁場に対する残留磁化の比率である。

【0018】次にこの発明における成分限定理由について説明すると、希土類元素の量xの値が、5.5未満では保磁力  $iH_c$  が低下する傾向があり、xの値が12以上となれば磁化の値が小さくなる。又CeとLaの複合添加の合計が20%を越えて添加されると最大エネルギー積が低下する。又Smメタルも、異方性化定数を低下させるのでxの20%以下に押えた方がよい。Bの量yの値は、2未満では保磁力  $iH_c$  が小さく、15以上ではB<sub>r</sub>が低下する。CoでFeを置換することで磁気性能が改善しかつキュリー温度も改良されるが、置換量zは0.7を越えると保磁力の低下をまねく。

【0019】ZrまたはZrとNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種のM元素の量wが10を越えると磁化の急激な減少をまねく。また  $iH_c$  の増加のためには0.1以上のwが好ましく、耐食性を上昇させるためには0.5以上、より好ましくは1以上が良好である。M元素を2種以上複合添加すると、単独添加の場合

6

よりも保磁力  $iH_c$  向上効果が大きい。なお複合添加の場合の添加量上限は10%である。

【0020】Bの50%以下をSi, C, Ga, Al, P, N, Ce, S等で置換してもB単独と同様な効果を有する。

【0021】yは2～15未満の範囲、zは0～0.7の範囲、wは0を含まず～10の範囲とする必要がある。

【0022】等方性で高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは12未満、より好ましくは、10未満、yは2～15未満、より好ましくは4～12、さらに好ましくは4～10の範囲、zは0～0.7、より好ましくは0～0.6、wは0を含まず～10、より好ましくは2～10の範囲である。

【0023】又、等方性で着磁特性が良く高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは6～12未満、より好ましくは、6～10未満、yは2～15未満、より好ましくは4～12さらに好ましくは4～10の範囲、zは0～0.7、より好ましくは0～0.6、wは0を含まず～10、より好ましくは、2～10の範囲である。

【0024】

【作用】Mの添加は、約10原子%Nd以上では特に高保磁力化に寄与した低コスト化が可能な約10原子%Nd未満では特に最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>の向上に寄与する。またMは保磁力向上に対する寄与も大きい。

【0025】上述のような高保磁力化の原因としては、R含有量xが12原子%未満、特に10原子%未満の場合は従来のR-Fe-B磁石に見られるような安定な正方晶R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物を使用する保磁力機構ではなく、高速急冷法により過飽和にM元素が固溶した準安定なR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を主相とした微細組織が原因となる。通常Mは約2原子%までは安定に高温で固溶するが、2原子%以上固溶するためには高速急冷法を用いなければ不可能であり、準安定に存在する。このことは図2、3に示されるX線回折の結果からも推察される。

【0026】図2は10m/秒で高速急冷後700℃10分間時効処理を施した磁石のX線回折図で、殆んどR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相からなる。図3は casting ingot を作成後または1150℃4時間均質化処理後のX線回折であるが、明らかに図2と回折パターンが異なり主相がRFe<sub>7</sub>相で構成されている。

【0027】それゆえ、添加元素Mは低R組成でもR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を安定化するが、この作用は高速急冷法においてのみ得られるものであり、焼結磁石ではこのような効果はない。

【0028】 $R_x M_w B_y (Fe, Co)_{1-x-y-w}$  で表現すれば、 $2 \leq w \leq 10$ 、 $5.5 \leq x < 12$  好ましくは  $6 \leq x < 10$ 、 $4 \leq y \leq 12$  好ましくは  $4 \leq y \leq 10$  なる時上記作用影響が大である。又、添加元素Mはピンニングサイトのための境界相として働く副相を生成

(5)

7

し、強化する働きをもつと考えられる。さらに、 $\alpha$ -Fe および他の相も一部副相として存在することができる。又 $\alpha$ -Fe 相および他の相も一部副相として存在することが出来る。

【0029】R含有量が10原子%以上の場合、保磁力発生機構は従来の $R_2Fe_{14}B$ 型相によるが、Mが結晶異方性定数を上昇させる効果により保磁力が向上すると考えられる。又本発明による磁石は先に述べた如く着磁磁場が低くてすみかつ量産安定性に優れた磁石である。

【0030】

【実施例】

実施例1

$R_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByM_w$ なる組成を有する合金をアーク溶解により作製した。得られた合金を溶湯急冷法を用いて薄帯化した。10~80m/秒で\*

8

\*回転するロール表面に石英ノズルを介して溶湯合金をアルゴンガス圧で射出冷却して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

【0031】この薄帯にアルゴンガス雰囲気中550~900℃の温度範囲で時効処理を施した。得られた最高の磁気特性を表1に示す。

【0032】表1より、Zr、またはZrとNb、Mo、Hf、TaおよびWの少なくとも1種の添加により、 $iH_c$ と $(BH)_{max}$ の高い磁石が得られることがわかる。

【0033】また、Zr、またはZrとNb、Mo、Hf、TaおよびWの少なくとも1種を添加した場合においても $R \geq 12$ のときはBrが低くなる。

【0034】

【表1】

表 1

No.	組 成 (原子百分率)	Br (KG)	$iH_c$ (Koe)	$(BH)_{max}$ (MGoe)
本発明 1	10.5Nd-5B-4Zr-bal Fe	8.4	15.8	14.4
本発明 2	10.5Nd-5B-2Zr-bal Fe	8.2	13.0	13.0
本発明 3	10.5Nd-5B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	14.9	14.3
本発明 4	10.5Nd-5B-2Zr-10Co-bal Fe	8.2	12.7	13.0
本発明 5	8Nd-2.5Pr-5B-4Zr-bal Fe	8.3	15.3	14.2
本発明 6	8Nd-2.5Pr-5.5B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	15.1	14.4
本発明 7	10.5Nd-5B-6Zr-bal Fe	8.2	17.0	13.5
本発明 8	10.5Nd-7B-3.5Zr-bal Fe	8.4	14.4	14.2
本発明 9	10.5Nd-5.5B-3Nb-1Zr-bal Fe	8.5	19.2	14.5
本発明 10	10Nd-1Pr-6B-3Zr-1Hf-bal Fe	8.4	15.3	14.2
比較例 11	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
比較例 12	13Nd-6B-bal Fe	8.0	12.0	12.1
比較例 13	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe	8.2	3.7	7.0
比較例 14	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8.1	11.5	11.8

【0035】本発明の試料のNo. 1~10および比較例 50 No. 11~14の磁石を40℃、90%の温度の雰囲気

(6)

9

で100時間放置したところ、No. 11～14の試料には0.1～1mmの錆が発生したが、本発明の試料には殆んど認められなかった。これより、Zr、またはZrとNb、Mo、Hf、TaおよびWの少なくとも1種の添加は耐食性も改良している事がわかる。

## 【0036】実施例2

表2に示すような組成を有する合金が、得られるように原料を配合し、高周波加熱によってこれらの原料を溶解\*

10

\*し、アルゴン雰囲気中にて周速40m/secで回転している銅ロールに石英ノズルから溶湯を噴出し、厚さ約20μm、幅5mmのリボンを得た。次いでリボンを50～200μm程度の粒径の粒子に粉碎した。リボンの磁石特性を表3に示す。

## 【0037】

【表2】

表 2

No.	組 成 (原子百分率)
本発明 1	10.5Nd-5B-4Zr-bal Fe
本発明 2	10.5Nd-5B-3Zr-10Co-bal Fe
本発明 3	8Nd-2.5Pr-5B-4Zr-bal Fe
本発明 4	10.5Nd-7B-3.5Zr-bal Fe
本発明 5	10.5Nd-5.5B-2Nb-2Zr-bal Fe
比較例 6	10.5Nd-6B-bal Fe
比較例 7	13Nd-6B-bal Fe
比較例 8	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe

## 【0038】

【表3】

表 3

リボン特性				
No.	i Hc (KOe)	Br (KG)	(BH) max (MGoe)	
本発明 1	15.8	8.4	14.4	
本発明 2	13.6	8.2	13.7	
本発明 3	16.3	8.3	14.2	
本発明 4	14.2	8.3	14.0	
本発明 5	19.4	8.5	14.6	
比較例 6	4.3	8.4	7.5	
比較例 7	12.0	8.0	12.1	
比較例 8	3.7	8.2	7.0	

## 【0039】実施例3

$Nd_x (Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByM_w$ なる組成(具体的には表4に示した)を有する合金について実施例1と同様の処理を行なった結果を表4に示す。

## 【0040】

【表4】

(7)

表 4

No.	組 成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (Koe)	(BH) max (MGoe)
11				
本発明	1 9Nd-5B-3.5Zr-bal Fe	8.8	16.2	16.4
本発明	2 9Nd-5B-3.5Zr-12Co-bal Fe	9.0	16.3	16.6
本発明	3 9Nd-8.5B-4Zr-bal Fe	8.7	14.0	17.0
本発明	4 9.5Nd-7.5B-4Zr-7Co-bal Fe	8.7	12.5	16.8
本発明	5 8Nd-5B-3Zr-15Co-bal Fe	9.2	11.1	17.2
本発明	6 8Nd-5B-3Zr-bal Fe	9.2	16.0	17.0
本発明	7 7.5Nd-9B-4.5Zr-bal Fe	8.5	11.0	15.4
本発明	8 7.5Nd-5.5B-3.5Zr-bal Fe	9.7	15.0	18.7
本発明	9 7.5Nd-5B-2Nb-2Zr-bal Fe	9.7	16.6	19.2
本発明	10 7.5Nd-5.5B-3.5Zr-14Co-bal Fe	10.0	15.1	19.5
本発明	11 7.5Nd-5B-2Nb-2Zr-13Co-bal Fe	9.9	16.4	18.0
本発明	12 7.5Nd-9B-4.5Zr-10Co-bal Fe	8.6	11.0	15.7
本発明	13 6.5Nd-9.5B-6.5Zr-bal Fe	8.3	10.0	15.0
比較例	14 8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	15 8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	16 9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5
12				

## 【0041】実施例4

表5に組成を示す合金を実施例1と同様にして得た。リ  
ボンの磁石特性を表6に示す。

## 【0042】

【表5】

表 5

No.	組 成 (原子百分率)
本発明	1 7.5Nd-1Pr-0.5La-6B-3.5Zr-12Co-bal Fe
本発明	2 9.5Nd-8B-4Zr-bal Fe
本発明	3 7.5Nd-8.5B-4Zr-bal Fe
本発明	4 5.5Nd-10B-6.5Zr-bal Fe
比較例	5 5.5Nd-10B-bal Fe
比較例	6 8Nd-5B-bal Fe
比較例	7 8Nd-5B-12Co-bal Fe
比較例	8 8Nd-8B-bal Fe

(8)

【0043】

【表6】

表 6

リボン特性				
No.	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	
本発明 1	16.0	9.2	16.7	
本発明 2	12.3	8.7	16.8	
本発明 3	10.1	8.6	16.7	
本発明 4	8.4	9.0	15.5	
比較例 5	3.2	11.6	6.3	
比較例 6	4.7	9.0	8.0	
比較例 7	4.7	9.0	7.9	
比較例 8	4.5	8.9	7.5	

【0044】実施例5

実施例1と同様な方法で表7に示す組成の合金を作成した。

【0045】

【表7】

表 7

No.	組 成	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	Br <sub>18k</sub> / Br <sub>40k</sub> (%)	
					Br <sub>18k</sub>	Br <sub>40k</sub>
本発明 1	10.5Nd-7B-4Zr-bal Fe	8.4	13.8	14.4	0.97	
本発明 2	10.5Nd-8B-4Zr-10Co-bal Fe	8.3	12.8	14.3	0.98	
本発明 3	7.5Nd-8.5B-5Zr-bal Fe	9.0	10.2	15.2	0.99	
本発明 4	6.5Nd-9.5B-6.5Zr-bal Fe	8.4	9.0	14.9	0.99	
比較例 5	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92	

【0046】この試料を振動式磁力計を用います18kOeで着磁測定し、次に40kOeでパルス着磁後測定したものを比較した。その値をBr<sub>18K</sub> / Br<sub>40K</sub> (%)で表7に示す。

40 【0047】なお、表中の値は40kOeでパルス着磁した試料の値である。

【0048】表7より本系合金は着磁が容易である事がわかる。

【0049】実施例6

9.5Nd-8B-4Zr-bal Feなる組成を有する合金をアーク溶解により作製した。得られた合金を溶湯急冷法を用いて薄帯化した。表8に示したように、7.5~30m/秒で回転するロール表面に石英ノズルを介して溶湯合金をアルゴンガス圧で射出冷却して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

(9)

15

【0050】この薄帯にアルゴンガス雰囲気中750℃  
で10分間時効処理した。得られた磁気特性を表8に示す。

16

\* 【0051】

【表8】

\*

表 8

No.	基板速度 (m/秒)	B <sub>r</sub> (KG)	iH <sub>c</sub> (KOe)	(BH) max (MGOe)
1	7.5	8.7	11.3	16.2
2	10	8.8	11.4	16.5
3	15	8.7	11.8	16.3
4	20	8.7	11.7	16.1
5	30	8.5	11.6	15.6

【0052】又比較のため、9.5Nd-8B-4Zr-balFeなる組成の合金をアーク溶解で作成し、そのまま700℃で10分間熱処理した。得られた最高の(BH)<sub>m</sub>は7MGOeであった。さらにNo. 1~5の試料についてiH<sub>c</sub>およびB<sub>r</sub>の温度係数を20℃~110℃にわたって測定した所、dB<sub>r</sub>/dT=0.08~0.11%/℃、diH<sub>c</sub>/dT=0.34~0.40%/℃と良好な値を示した。

## 【0053】実施例7

下記の表9に示される特性を有する薄帯を約100μmに粉砕し熱硬化性樹脂と混合しプレス成形し、密度約6g/ccのボンド磁石を得た。

【0054】40kOeのパルス着磁を施し測定した結果を表9に示す。

## 【0055】

## 【表9】

表 9

No.	組 成 (原子百分率)	B <sub>r</sub> (KG)	iH <sub>c</sub> (KOe)	(BH) max (MGOe)
本発明 1	9.5Nd-8B-4Zr-bal Fe	7.1	12.0	10.5
本発明 2	7.5Nd-9B-4Zr-bal Fe	6.7	9.2	9.3
比較例 3	9.5Nd-8B-bal Fe	5.7	5.0	5.7
比較例 4	7.5Nd-8.5B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例 5	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

(10)

17

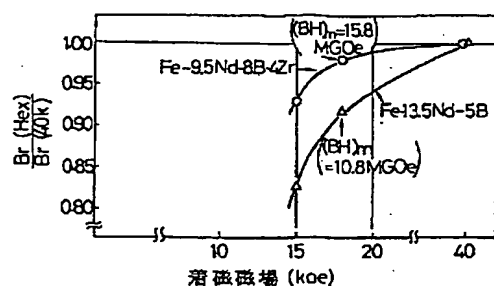
石は18kOeでの着磁が40kOeでのパルス着磁と比べ97%以上と良好であり、又、温度特性は実施例4のリボンと同様な良好な値を示した。

【0057】又、比較例のNo. 5の試料の18kOeでの着磁は92%であった。さらに比較例の $B_r$ ,  $iH_c$ の温度特性(20~110℃)を調べた所 $dB_r/dT=0.14\%/^{\circ}C$ ,  $diH_c/dT=0.41\%/^{\circ}C$ であった。

【0058】

【発明の効果】以上の説明、特に実施例から明らかなように、本発明により、Zr、またはZrとNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種を添加することにより、R, Fe, B含有量がほぼ同一の系のM元素無添加磁石と比較して、添加量にもよるが、1.5倍以上の保磁力 $iH_c$ が達成される。よって、R-B-Fe合金磁石の保磁力 $iH_c$ の温度特性が優れないという欠点があるにせよ、かかる欠点を補って余りある高い保磁力 $i$

【図1】



18

$H_c$ 向上が達成され、そして実用性ある永久磁石が提供された。

【0059】また極めて着磁特性に優れた磁石であるという特徴がある。

【0060】さらに、特筆すべき点として、希土類元素Rの含有量が10%未満においても、希土類元素Rの含有量10%以上の場合と遜色ない磁石特性が得られる。

よって、本発明により、低コストでありかつ保磁力およびエネルギー積の高い磁石が提供されたこととなり、当

該分野における本発明の意義は大きい。

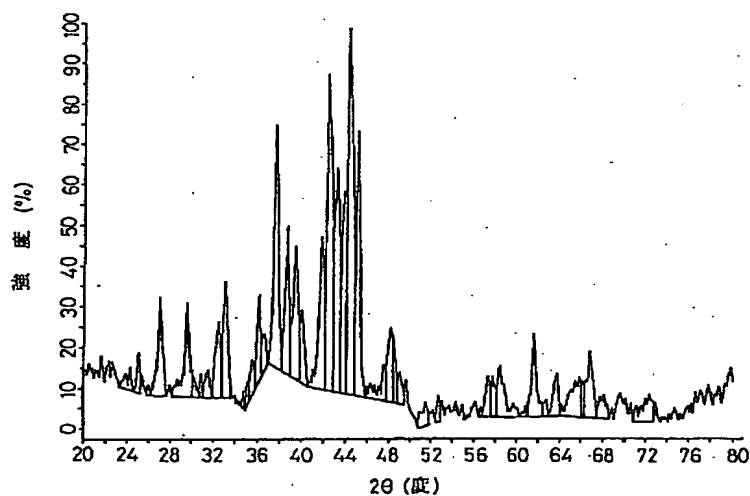
【図面の簡単な説明】

【図1】着磁特性を示すグラフ図である。

【図2】高速急冷後700℃で、10分加熱した8Nd-4.5Zr-7.5B-bal FeのX線回折図である。

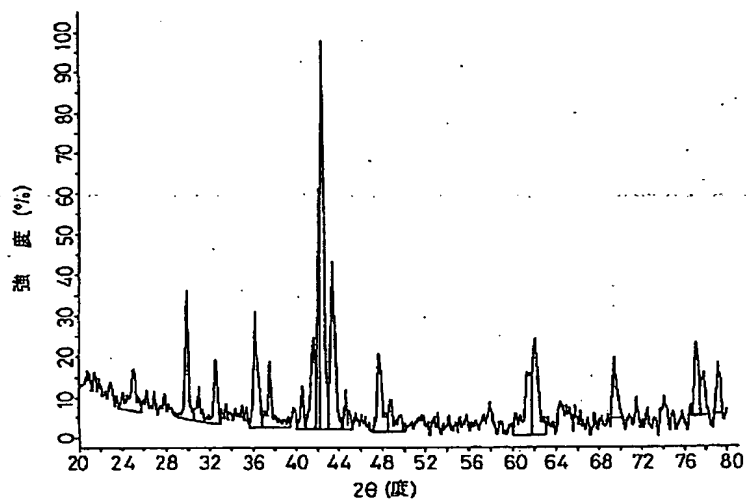
【図3】1150℃で4時間加熱した同一組成の casting ingotのX線回折図である。

【図2】



(11)

【図3】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 2 2 C 33/04

38/00

C 2 2 F 1/10

H 0 1 F 1/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D

3 0 3 D